第29卷　第7期　　材　料　研　究　学　报　　Vol. 29 No. 7
2015 年 7 月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　July 2015

氧化钇空心微球的制备及其复合橡胶的低频阻尼性能*

张富青[1]　王　维[2]　孙　刚[2]　陈江涛[2]　江学良[2]

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院　武汉　430073
2. 武汉工程大学材料科学与工程学院　武汉　430073

摘 要 以用分散聚合法制备的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球作为牺牲模板, 用均相沉淀法制备PMMA/碱式碳酸钇(Y(OH)CO$_3$)复合微球, 高温煅烧后得到氧化钇(Y_2O_3)空心微球, 将其与丁基橡胶复合制备了复合橡胶低频高阻尼材料。用傅里叶变换红外光谱分析(FTIR), 扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM), 热重分析仪(TG), X射线衍射分析(XRD)和X射线光电子能谱分析(XPS)等手段对Y_2O_3空心球的形貌与结构组成进行了表征。结果表明, Y_2O_3空心球由立方萤石结构的颗粒组成, 外空心直径为1 μm, 壳层的厚度约为80 nm。将Y_2O_3空心微球和粉体分别作为填料加入丁基橡胶中制备的Y_2O_3/丁基橡胶复合材料, 与加入Y_2O_3粉体相比, 加入Y_2O_3空心球明显提高了丁基橡胶的阻尼性能, 在8、18、28、50、65、90 Hz附近的损耗因子较大。

关键词 复合材料, PMMA, 模板, Y_2O_3, 空心球, 低频阻尼, 丁基橡胶

分类号 TB332　　文章编号　1005-3093(2015)07-0505-06

Preparation of Y_2O_3 Hollow Spheres and Low Frequency Damping Properties of Rubber Composite Reinforced with Y_2O_3 Hollow Spheres

ZHANG Fuqing[1]　WANG Wei[2]　SUN Gang[2]　CHEN Jiangtao[2]　JIANG Xueliang[2**]

1. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China

2. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51273154, Graduate Education Innovation project Wuhan Institute of Technology CX2013085, and Open Foundation of Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education No. GCP201307.

Manuscript received September 26, 2014;in revised form January 17, 2015.

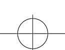
**To whom correspondence should be addressed, Tel: 15802730640, E-mail: sjtujxl@163.com

ABSTRACT Poly(methyl methacrylate) (PMMA) spheres were firstly prepared through dispersion polymerization, then with which as sacrifice template, PMMA/Y(OH)CO$_3$ composite microspheres were prepared by homogeneous precipitation technique. Thirdly, Y_2O_3 hollow spheres were obtained by calcination of PMMA/Y(OH)CO$_3$ at elevated temperature, and finally Y_2O_3 hollow shperes reinforced butyl rubber composites were fabricated. The structure and morphology of the Y_2O_3 hollow nanospheres were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectrum (XPS), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetry (TG). The results show that hollow spheres composed of Y_2O_3 particles of face-centered cubic crystallorgraphic structure, and their diameter is about 1 μm with a thin shell thickness about 80 nm. The hollow microspheres and powders of Y_2O_3 as filler were added respectively into butyl rubber to prepare butyl rubber composites. It follows that the butyl rubber composites with addition of Y_2O_3 hollow spheres rather than that of Y_2O_3 powders exhibited better damping properties with larger loss factors by frequencies such as 8, 18, 28, 50, 65 and 90 Hz.

* 国家自然科学基金51273154、武汉工程大学研究生教育创新基金CX2013085和绿色化工过程教育部重点实验室开放基金GCP201307资助项目。

2014年9月26日收到初稿; 2015年1月17日收到修改稿。

本文联系人: 江学良, 教授



KEY WORDS composites, polymethyl methacrylate, template, Y_2O_3, hollow nanospheres, low frequency damping capacity, butyl rubber

稀土氧化物可用作高效光子晶体和催化剂等功能性材料。氧化钇(Y_2O_3)是一种优质荧光基体[1], 作为光子晶体广泛应用于荧光灯、场发射显示屏和阴极射线管, 具有良好的耐化学性、热稳定性和低声子能量。近年来已用各种方法制备出不同形态的Y_2O_3纳米粒子, 如纳米颗粒[2], 纳米棒[3], 纳米粉体[4], 纳米球[5]和纳米空心球[6]等, 其中尺寸与形貌可控的Y_2O_3空心微球作为光子晶体可减少昂贵的稀土材料的用量, 降低荧光材料的成本。合成Y_2O_3空心微球的方法有水热一步法[7-9]、聚苯乙烯(PS)模板法[10, 11]、碳球模板法[12, 13]以及三聚氰胺甲醛树脂(MF)模板法[14-16]。

噪声污染严重影响人们的生活质量。目前噪声的监测主要针对生产及交通运输产生的中高频噪声, 而低频(<250 Hz)噪声还未引起人们的足够认识。低频噪声能直达人的耳骨, 有极大的危害。与中高频声波相比, 低频声波在空气中衰减慢, 频率低声波长, 易绕过障碍物, 穿透能力强。目前采用的传统吸声材料对低频声波吸收较差, 因此开发轻便的低频吸声材料有重要的现实意义。橡胶类粘弹性吸声材料, 其吸声性能依赖橡胶基体和填料。White[17]和于立刚[18]等的研究表明, 空心材料的引入可提高黏弹性复合材料的机械阻尼, 对低频声波有衰减作用。除了在橡胶中添加填料、进行发泡或改变橡胶吸声件结构外, 利用光、电或磁效应与橡胶配合也可提高橡胶的吸声性能。

本文以用分散聚合法合成的PMMA微球为模板, 采用尿素基均相沉淀法和高温煅烧制备Y_2O_3空心球, 再分别以Y_2O_3空心微球和粉体为填料加入丁基橡胶中制备Y_2O_3/丁基橡胶复合材料, 研究其空心结构对低频阻尼性能的影响。

1 实验方法

实验用原料: 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)K-30, 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 尿素, 六水硝酸钇, 偶氮二异丁腈(AIBN), 甲醇, 无水乙醇, 均为分析纯。去离子水, 实验室自制。

用分散聚合法制备单分散PMMA微球。在250 ml三口烧瓶中加入一定量的精制MMA单体、分散剂PVP、引发剂AIBN、分散介质去离子水和甲醇, 控制搅拌速度为3000 r/min, 预分散0.5 h后缓慢升温至75℃, 恒温反应1 h后滴加配置好的混合液(单体0.25 g, 甲醇1.625 g和0.825 g去离子水的混合液)。滴加完毕后继续恒温反应4 h, 然后冷却收料。

取5 ml制备好的PMMA乳液, 分别用甲醇和去离子水清洗。将0.1 g PMMA微球和0.5 g PVP加入20 ml去离子水中, 超声分散20 min。加入新配置的1 mmol六水硝酸钇溶液, 超声分散后得到均相的悬浮液。将悬浮液移入三口烧瓶中, 在3000 r/min的搅拌条件下升温至85℃, 匀速加入30 ml浓度为25%的尿素水溶液。恒温85℃反应5 h后, 抽滤并用去离子水和无水乙醇洗涤, 置于50℃的真空恒温干燥箱中干燥12 h, 即得到PMMA/Y(OH)CO_3复合微球。将已干燥的复合微球粉末置于马弗炉中900℃高温煅烧4 h, 即得到Y_2O_3空心球。

将Y_2O_3空心球(质量分数)100份、偶联剂1-5份置于高速混合机中, 以1200-1500 r/min的高速搅拌10-30 min, 得到预处理的空心球。在开炼机上将丁基橡胶塑炼3 min, 依次加入预处理后的Y_2O_3空心球、氧化锌、硬脂酸、硫磺、软化剂和二硫化苯并噻唑, 混炼15 min得到分散均匀混炼胶。将混炼胶在140℃硫化30 min, 得到Y_2O_3/橡胶复合材料。

用Magna-IR750傅立叶红外分析测试仪测试单分散微球样品的FT-IR。用JSM-5510LV型扫描电子显微镜(SEM)和Hitachi H600-2型透射电子显微镜(TEM)表征前驱体PMMA/Y(OH)CO_3复合微球和Y_2O_3空心球样品的形貌和粒径。用KRATOS SAM-800型光电子能谱仪(XPS)分析样品的表面。用PTR-2型热天平及CR-T型高温差热仪测定样品的热失重曲线(TG)。用D/MAX-III型X射线衍射仪(XRD)测定不同煅烧温度下的样品的晶型。用DMA27型粘弹谱仪测试试样的阻尼性能, 用双悬臂梁模式测定损耗因子(tanδ)。

2 结果和讨论

2.1 形貌分析

图1a, b, c, d分别给出了PMMA微球模板、PMMA/Y(OH)CO_3复合微球、Y_2O_3空心球的扫描电镜图和Y_2O_3空心球的透射电镜图。从图1a可以看出, 用分散聚合制备的PMMA微球大小比较均一, 粒径约为0.9 μm, 单分散性良好。图1b中的PMMA/Y(OH)CO_3复合微球继承了模板微球的球形形貌和良好的单分散性。在自组装和均相沉淀过程中, PMMA微球表面包覆了较为疏松的前驱体颗粒, 粒径增大为1.2 μm。从图1c可见, Y_2O_3空心球粒径约为1 μm, 与PMMA/Y(OH)CO_3复合微球相比Y_2O_3空心微球

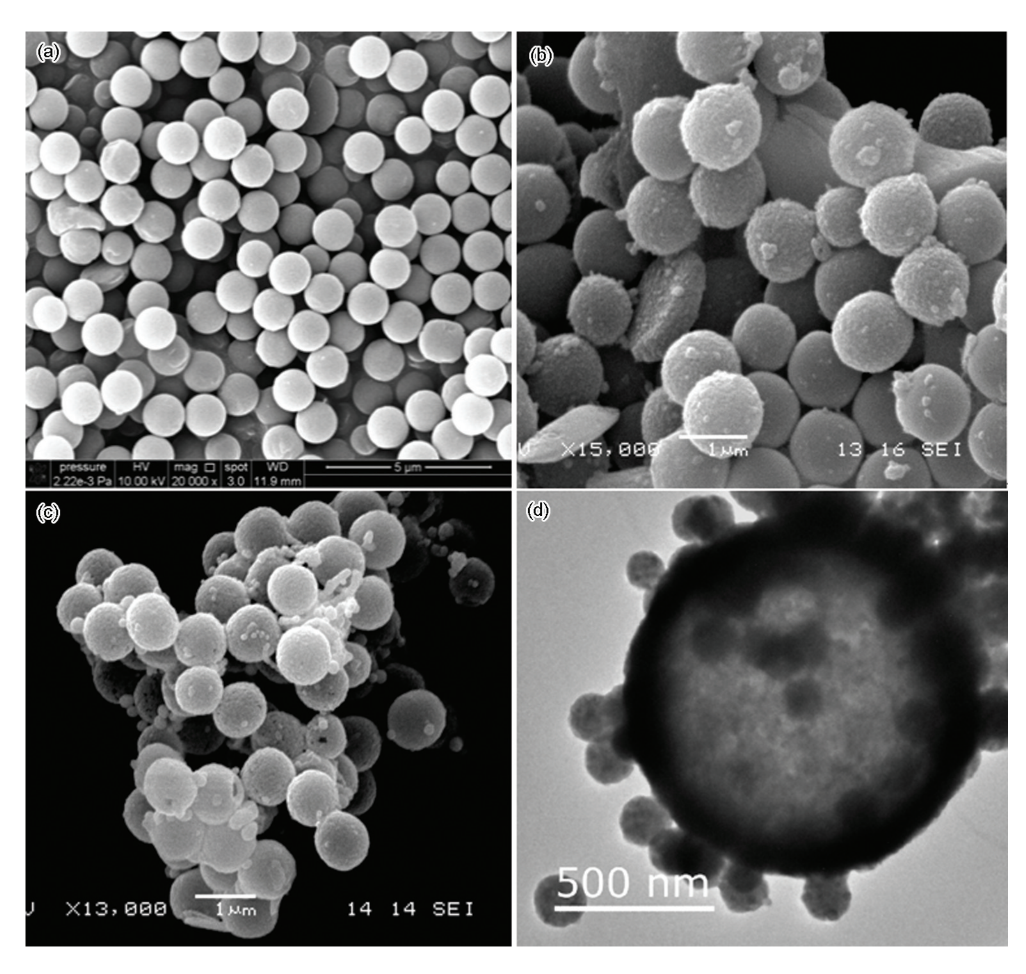


图 1　PMMA 微球, PMMA/Y(OH)CO_3复合微球, Y_2O_3空心微球的扫描电镜照片以及Y_2O_3空心微球的透射电镜照片

Fig.1 SEM image of PMMA spheres (a), PMMA/Y(OH)CO_3 composite spheres (b), Y_2O_3 hollow spheres (c) and TEM image of Y_2O_3 hollow spheres (d)

的粒径有一定程度的收缩。其原因是, 高温煅烧时壳层的纳米Y_2O_3发生晶化形成纳米颗粒, 堆积在模板表面, 且在煅烧过程中发生的收缩使排列变得致密, 粒径减小。图 1d 给出了Y_2O_3空心球的透射电镜图, 可见煅烧去除 PMMA 模板后Y_2O_3微球中心部分颜色较淡, 外层环形颜色较深的中空结构。Y_2O_3空心球外层由致密的Y_2O_3纳米粒子紧密堆积而成, 粒径约为 1 μm, 壳层厚度约 80 nm 的空心球。这与 SEM 的分析结果基本一致。

2.2 FT-IR 分析

图 2a, b, c 分别给出了 PMMA 微球, PMMA/Y(OH)CO_3复合微球和Y_2O_3空心球的红外谱图。图 2a 中 2992 cm^{-1}和 2951 cm^{-1}处分别为甲基、亚甲基的伸缩振动峰; 1730 cm^{-1}处为 PMMA 微球中的 C=O 伸缩振动的特征峰; 1446 cm^{-1}及 1487 cm^{-1}处为亚甲基弯曲振动的特征峰, 1148−1270 cm^{-1}范围内为 C-O-C 的伸缩振动峰。图 2 b 表明, PMMA 微球的特征峰仍然存在, 但均有很大程度的减弱。这说明, 硝酸钇水解后生成 Y(OH)CO_3在 PMMA 微球表面包覆效果较

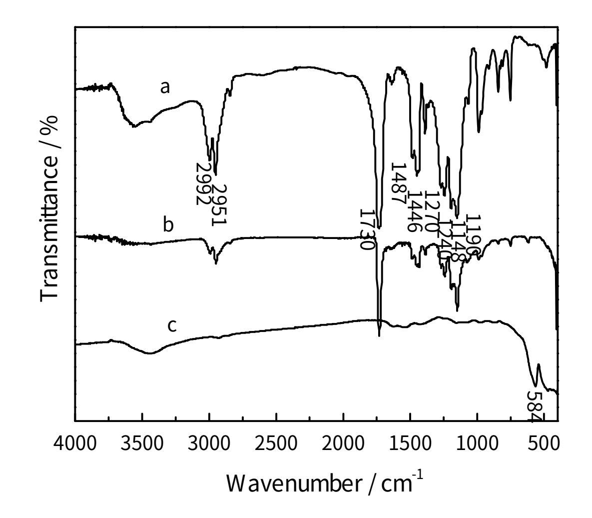


图 2　PMMA 微球模板、PMMA/Y(OH)CO_3复合微球和Y_2O_3空心球的红外谱图

Fig.2 FT- IR spectrum of PMMA spheres (a), PMMA/Y(OH)CO_3 composite spheres (b) and Y_2O_3 hollow spheres (c)

好。图 2c 中 PMMA 微球的相关特征峰已全部消失, 表明 PMMA 微球模板已经除去, 在 584 cm^{-1}处出现的是 Y-O 特征峰 与标准的Y_2O_3谱图基本一致, 表明

900℃高温煅烧后得到的是 Y_2O_3。

2.3 TG曲线分析

图3中的a, b, c三条曲线分别为PMMA微球、PMMA/Y(OH)CO_3复合微球和Y_2O_3空心球的TG曲线。对于PMMA微球的曲线, 在320℃以下主要是样品中残余的溶剂以及物理吸附的水的蒸发造成的, 而在320−500℃区间内的失重是PMMA微球的燃烧分解所引起的。在高于500℃的区间内几乎没有残物, 说明PMMA微球在500℃分解完全。对于PMMA/Y(OH)CO_3复合微球的曲线, 可观察到三个失重区间: 低于350℃, 350−550℃, 550−800℃。低于350℃为物理吸附水的蒸发, 在350−550℃为PMMA微球的分解, 在550−800℃指Y(OH)CO_3的化学分解, 释放出水和二氧化碳。Y_2O_3空心球几乎没有什么失重, 说明PMMA微球在高温煅烧的过程中已经从Y(OH)CO_3/PMMA复合微球中除去, 在Y_2O_3空心球中没有有机物质, 证明得到了Y_2O_3空心球。

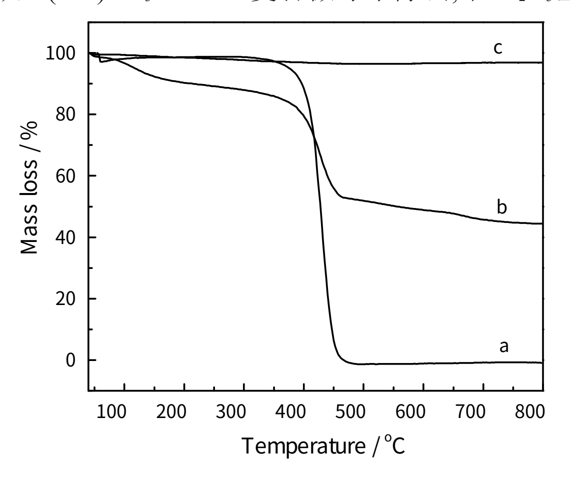


图3 PMMA微球模板、PMMA/Y(OH)CO_3复合微球和Y_2O_3空心球的TG曲线

Fig.3 TG curves of PMMA spheres (a), PMMA/Y(OH)CO_3 composite spheres (b) and Y_2O_3 hollow spheres (c)

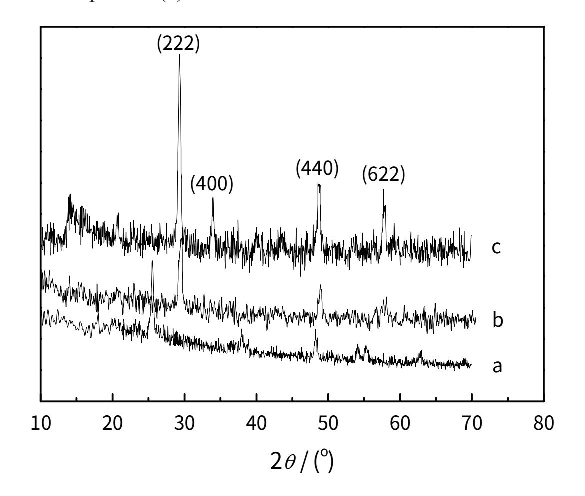


图4 在不同温度煅烧的Y_2O_3空心球的XRD图谱

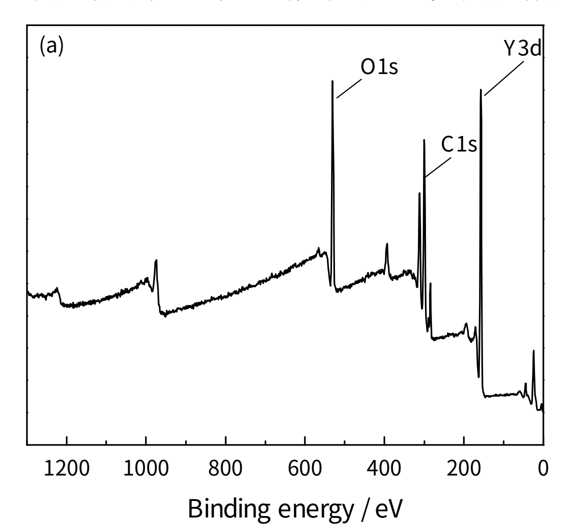
Fig.4 XRD patterns of Y_2O_3 hollow spheres calcined at 500℃ (a), 700℃ (b) and 900℃ (c)

2.4 XRD分析

图4给出了PMMA/Y(OH)CO_3复合微球分别在500℃、700℃和900℃下高温煅烧4 h所得到的XRD图。从图4可见, PMMA/Y(OH)CO_3复合微球在500℃高温煅烧后的样品峰型不明显, 为无定形结构(图4a); 在700℃高温煅烧后的样品已出现明显衍射峰, 出现与Y_2O_3对应的特征峰, 但衍射峰并不完好, 表明Y_2O_3已经开始晶化, 但并不完全(图4b)。从图4c可见, PMMA/Y(OH)CO_3复合微球在900℃高温煅烧后出现明显的衍射峰, 在2θ=29.17°、33.79°、48.54°和57.62°处呈现特征的衍射峰, 与Y_2O_3标准衍射卡(JCP-DS25-1200)对比, 分别对应Y_2O_3的(222)面、(400)面、(440)面和(622)面。这表明, 在900℃高温煅烧后所得Y_2O_3空心微球晶形完整, 为纯立方晶相。

2.5 XPS分析

图5给出了Y_2O_3空心微球的XPS宽扫描谱和Y



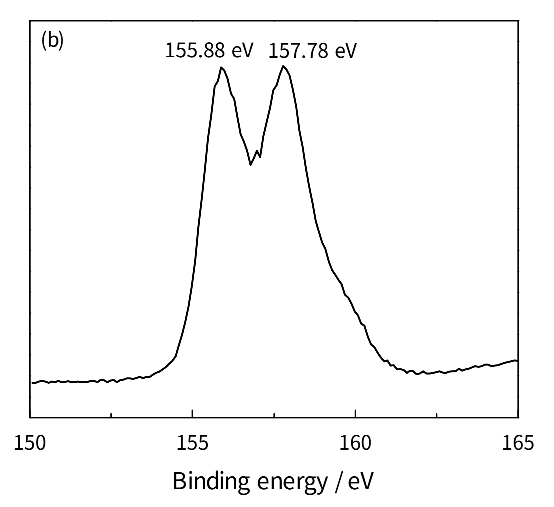
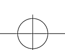


图5 Y_2O_3空心球的XPS全谱和Y 3d谱

Fig.5 XPS wide spectrum (a) and Y 3d spectrum (b) of Y_2O_3 hollow nanospheres



3d扫描谱。由图5a可见, 在宽扫描XPS全谱中只有Y 3d、O 1s和C 1s峰, 未出现杂峰, 其中C 1s来自用于校正电子结合能的污染碳, 证明产物中只有钇元素和氧元素。图5b给出了Y_2O_3空心球的Y 3d谱, 其中157.78 eV处特征峰表明Y元素主要以+3价存在。而在图5a中530.1 eV处出现的氧特征峰, 表明样品中的氧为O^{2-}, 而不是被吸附的氧, 这进一步证实了所得空心球的组成为Y_2O_3。

2.6 Y_2O_3空心球/丁基橡胶低频阻尼性能

内耗大、阻尼性能好的橡胶材料适宜作吸声材料, 如丁基橡胶、丁腈橡胶和聚氨酯橡胶等。材料的阻尼性能一般用内耗(tanδ)表征其大小。图6给出了分别将30份Y_2O_3粉体和Y_2O_3空心球与丁基橡胶(IIR)复合在不同温度下的内耗(tanδ)。由图6可见, 加入Y_2O_3填料有利于提高丁基橡胶的阻尼性能, 与Y_2O_3粉体相比, 加入Y_2O_3空心球时复合材料的阻尼性能更好。其原因是, 在橡胶中加入各种含气泡性的无机或有机填料, 如软木粉、金属粉、蛭石粉、空心玻璃微珠等可形成均匀稳定的空腔结构, 能有效增大内耗, 有利于提高黏弹性复合材料的机械阻尼。

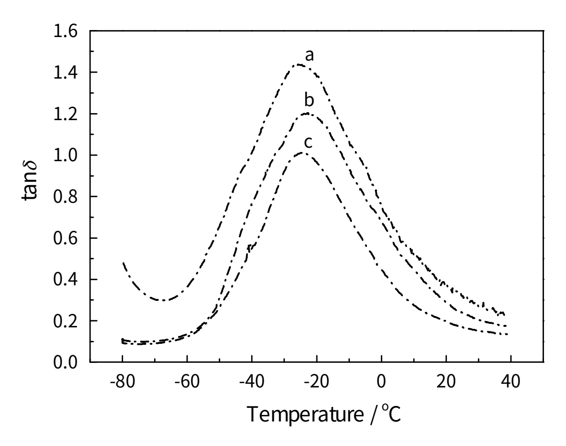


图6 材料在不同温度下的阻尼性能

Fig.6 Damping capacity of composites in different temperature (frequency 1 Hz) (a) IIR/Y_2O_3 hollow sphere = 100/30, (b) IIR/Y_2O_3 power = 100/30, (c) IIR

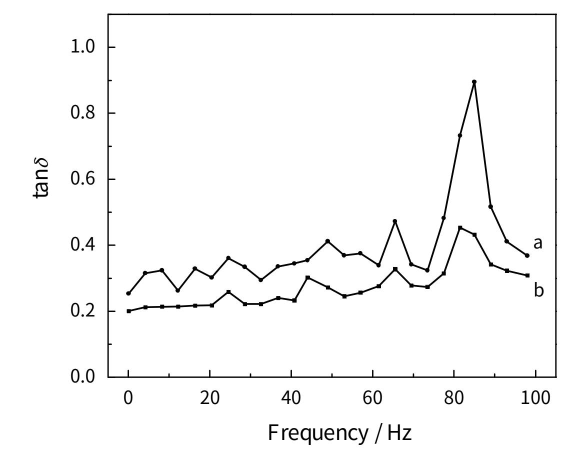


图7 材料在不同频率(0−100 Hz)下的阻尼性能

Fig.7 The damping capacity of composites at different frequency (a) IIR/Y_2O_3 hollow sphere = 100/30, (b) IIR/Y_2O_3 power = 100/30

图7给出了在常温(25℃)下测试频率为0−100 Hz时, 分别填充30份Y_2O_3粉体和Y_2O_3空心球的丁基橡胶复合材料的阻尼性能。图7表明, 与Y_2O_3粉体相比, Y_2O_3空心球的加入明显提高了丁基橡胶的阻尼性能, 0−100 Hz时复合材料具有多阻尼峰, 当频率在8、18、28、50、65、90 Hz附近的损耗因子较大, 可用于不同的低频环境中减震降噪。

3 结　论

以粒径为0.9 μm的单分散PMMA微球为模板, 用均相沉淀法制备PMMA/Y(OH)CO_3核壳复合微球, 在高温煅烧去除模板后可制备出Y_2O_3空心微球。空心球的粒径约为1 μm, 壳层厚度约为80 nm, Y_2O_3空心球为立方晶系, 其化学组成为Y_2O_3。与添加Y_2O_3粉体相比, 添加Y_2O_3空心球明显提高了丁基橡胶的阻尼性能, 0−100 Hz时复合材料具有多阻尼峰, 当频率在8、18、28、50、65、90 Hz附近的损耗因子较大。

参 考 文 献

1 R. H. Krishna, B. M. Nagabhushana, H. Nagabhushana, N. S. Murthy, S. C. Sharma, C. Shivakumara, R. P. S. Chakradhar, Effect of calcination temperature on structural, photoluminescence, and thermoluminescence properties of Y_2O_3:Eu^{3+} nanophosphor, The Journal of Physical Chemistry C, **117**(4), 1915(2013)

2 A. P. Jadhav, C. W. Kim, H. G. Cha, Effect of different surfactants on the size control and optical properties of Y_2O_3:Eu^{3+} nanoparticles prepared by coprecipitation method, The Journal of Physical Chemistry C, **113**(31), 13600(2009)

3 Y. X. Zhang, S. S. Pan, X. M. Teng, Y. Y. Luo, G. H. Li, Bifunctional magnetic-luminescent nanocomposites: Y_2O_3/Tb nanorods on the surface of iron oxide/Silica core-shell nanostructures, The Journal of Physical Chemistry C, **112**(26), 9623(2008)

4 G. A. Sotiriou, M. Schneider, S. E. Pratsinis, Color-tunable nanophosphors by codoping flame-made Y_2O_3 with Tb and Eu, The Journal of Physical Chemistry C, **115**(4), 1084(2011)

5 J. A. Dorman, J. H. Choi, G. Kuzmanich, J. P. Chang, Elucidating the effects of a rare-earth oxide shell on the luminescence dynamics of Er^{3+}:Y_2O_3 Nanoparticles, The Journal of Physical Chemistry C, **116**(18), 10333(2012)

6 G. Jia, M. Yang, Y. H. Song, H. P. You, H. J. Zhang, General and facile method to prepare uniform Y_2O_3:Eu hollow microspheres, Crystal Growth and Design, **9**(1), 301(2009)

7 M. K. Devaraju, S. Yin, T. Sato, A fast and template free synthesis of Tb:Y_2O_3 hollow microspheres via supercritical solvothermal method, Crystal Growth and Design, **9**(6), 2944(2009)

8 Y. Xiao, D. P. Wu, Y. Jiang, N. Liu, J. L. Liu, K. Jiang, Nano-sized Y_2O_3:Eu^{3+} hollow spheres with enhanced photoluminescence proper-

ties, Journal of Alloys and Compounds, **509**(19), 5755(2011)

9 Q. Wang, J. Guo, W. J. Jia, B. C. Liu, J. Zhang, Phase transformation, morphology evolution and luminescence property variation in Y_2O_3:Eu hollow microspheres, Journal of Alloys and Compounds, **542**, 1(2012)

10 Z. H. Xu, Y. Gao, T. Liu, L. M. Wang, S. S. Bian, J. Lin, General and facile method to fabricate uniform $Y_2O_3:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+} = Eu^{3+}$, Tb^{3+}) hollow microspheres using polystyrene spheres as templates, Journal of Materials Chemistry, **22**(40), 21695(2012)

11 H. F. Jiu, Y. H. Fu, L. X. Zhang, Y. X. Sun, Y. Z. Wang, T. Han, Preparation and luminescent properties of hollow $Y_2O_3:Tb^{3+}$ microspheres, Micro and Nano Letters, **7**(9), 947(2012)

12 C. B. Tan, Y. X. Liu, Y. N. Han, W. B. Li, Influence of carbon templates and Yb^{3+} concentration on red and green luminescence of uniform Y_2O_3:Yb/Er hollow microspheres, Journal of Luminescence, **131**(6), 1198(2011)

13 G. X. Liu, S. J. Liu, X. T. Dong, J. X. Wang, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Core-in-multi-hollow microspheres: facile synthesis and luminescence properties, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **11**(11), 9757(2011)

14 G. Jia, H. P. You, Y. H. Song, Y. J. Huang, M. Yang, H. J. Zhang, Facile synthesis and luminescence of uniform Y_2O_3 hollow spheres by a sacrificial template route, Inorganic Chemical, **49**(17), 7721(2010)

15 H. F. Jiu, Y. H. Fu, L. X. Zhang, Y. X. Sun, Y. Z. Wang, Effect of Eu, Tb codoping on the luminescent properties of Y_2O_3 hollow microspheres, Optical Materials, **35**(2), 141(2012)

16 Y. Xiao, Z. Y. Gao, D. P. Wu, Y. Jiang, N. Liu, K. Jiang, Synthesis and photoluminescence properties of uniform $Y_2O_3:Eu^{3+}$ hollow spheres with tunable shell thickness, Chemical Research in Chinese Universities, **27**(6), 919(2011)

17 M. J. White, G. W. Swenson Jr., T. A. Borrowman, J. D. Borth, Low-frequency sound propagation in porous media: Glass spheres and pea gravel, Applied Acoustics, **73**(11), 1146(2012)

18 L. G. Yu, Z. H. Li, R. Q. Wang, L. L. Ma, Analysis of underwater sound absorption of visco-elastic composites coating containing micro-spherical glass shell, Acta Physica Sinica, **62**(6), 64301(2013)